

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-080161

(43)Date of publication of application : 23.04.1986

(51)Int.Cl.

G03G 9/14

(21)Application number : 59-202282

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1984

(72)Inventor : AOKI TAKAYOSHI  
TAKEDA MASAYUKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance adhesion between a magnetic core material and a coating layer and to improve electrostatic chargeability, resistance to surface stains, and mechanical strength by using a specified polymer for the coating material of the magnetic core material.

CONSTITUTION: The magnetic core material is coated with a polymer of fluoroalkyl acrylate (FAA) or fluoroalkyl methacrylate (FMA), and the content of said fluorinated monomer unit is regulated to 50wt% of the total coating material. When FAA or FMA is homopolymerized, a mixture with another coating material is used, and when it is copolymerized, if needed, another coating material is added and in both cases, FAA or FMA unit content is regulated to 50wt% of the total coating material. The coating of the magnetic core material with such coating materials permits adhesion between the core material and the coat, the mechanical strength to be both enhanced, and the use of it as a carrier permits charging speed to be enhanced, drop of the potential to be prevented in running, therefore, fogging at the early stage and stains inside the machine to be prevented, carrier surface stains due to a toner to be restrained, and thus, the life of a developer to be extended.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-80161

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/14

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用キャリア

⑯ 特 願 昭59-202282

⑰ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑱ 発 明 者 青 木 孝 義 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

⑲ 発 明 者 武 田 正 之 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂3丁目3番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真用キャリア

2. 特許請求の範囲

芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体を被覆して成り、前記単量体が全被覆材料の50重量%以下であることを特徴とする正常電性電子写真用キャリア。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される磁気ブラシ現像用キャリアに関する。更に詳細には、磁性コア材と被覆樹脂層とからなる、帯電性、耐表面汚染性、機械強度、コアと被覆層との密着性等において優れた、磁気ブラシ現像用キャリアを提供するものである。

従来技術

電子写真法においては、セレンをはじめとする光導電性物質を感光体として用い、種々の手段を用いて電氣的潜像を形成し、この潜像の磁気ブラシ現像法等を用いてトナーを付着させ、顕像化する方式が一般的に採用されている。

この現像工程において、トナーに適当量の正または負の電氣量を付与するためにキャリアと呼ばれる担体粒子が使用される。キャリアは一般にコートキャリアと非コートキャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には前者の方が

優れていることから、種々のタイプのコートキャリアが開発され、かつ実用化されている。

コートキャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な帯電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性等を挙げることができる。

上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきたコートキャリアは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、フッ素化ビニルポリマー類は耐表面汚染性において優れているが、負帯電性であり、コアとの密着性において問題があり、またアクリル系ポリマー類は機械的強度、コアとの密着性、正帯電性の点では満足できるものの、耐表面汚染性において問題があるとされている。いずれにしても、一長一短のある被覆材料の使用を余儀なくされているのが現状である。

#### 発明の目的

このような現状に鑑みて、本発明者等は前記従来の諸欠点を改善すべく種々の研究、検討した結

果、特定の被覆材料を使用することが上記コートキャリアの諸要求特性の改良において有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

そこで、本発明の主な目的は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される新規な磁気ブラシ現像用キャリアを提供することにある。

本発明の他の目的は帯電上昇速度が高く、耐表面汚染性が良好の為ランニング時における帯電量の低下を起こすことなく、その結果カブリの早期発生、機内汚染を生ずることがなく、更にコア材と被覆層との密着性に優れた磁気ブラシ現像用キャリアを提供することになる。

#### 発明の構成

本発明の前記並びにその他の目的は、芯物質を特定量のフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体で被覆することにより達成することができる。

即ち、本発明は、芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリ

レートの重合体を被覆して成り、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが単量体として計算して全被覆材料の50重量%以下であることを特徴とする正帯電性電子写真用キャリアに関する。

本発明に係るコート材（被覆材料）としてのフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートは、単独重合体又は共重合体として用いられる。そして、単量重合体の場合は必ず、又は共重合体の場合は必要に応じ、他の被覆材料と混合して用いられ、いずれの場合においても、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが、単独体として計算して、全被覆材料の50重量%以下であることを特徴とする。前記フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートが50重量%以下であると、正帯電性キャリアとして用いることができなくなる他、芯物質との密着性が著しく劣る等の不都合が生じる。

本発明におけるフッ素化アルキルアクリレート

又はフッ素化アルキルメタアクリレートとしては以下のものを使用することができる。

即ち、アクリク酸又はメタクリル酸の、1, 1-ジヒドロパーフロロエチル、1, 1-ジヒドロパーフロロプロピル、1, 1-ジヒドロパーフロロヘキシル、1, 1-ジヒドロパーフロロオクチル、1, 1-ジヒドロパーフロロデシル、1, 1-ジヒドロパーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロブチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロヘキシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロデシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロステアリル、2, 2, 3, 3-テトラフロロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフロロブチル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロヘキシル、1, 1, ω-トリヒドロパーフロロオクチル、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-フロロビル、3-パーフロロノニル-2-アセチルプロピル、

3-パーフロロラウリル-2-アセチルプロピル、  
N-パーフロロヘキシルスルホニル-N-メチル  
アミノエチル、N-パーフロロヘキシルスルホニ  
ル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロオ  
クチルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N  
-パーフロロオクチルスルホニル-N-エチルア  
ミノエチル、N-パーフロロオクチルスルホニル  
-N-ブチルアミノエチル、N-パーフロロデシ  
ルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パ  
ーフロロデシルスルホニル-N-エチルアミノエ  
チル、N-パーフロロデシルスルホニル-N-ブ  
チルアミノエチル、N-パーフロロラウリルスル  
ホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフロ  
ロラウリルスルホニル-N-エチルアミノエチル  
N-パーフロロラウリルスルホニル-N-ブチル  
アミノエチル等の各エステル化合物が挙げられる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化ア  
ルキルメタアクリレートと共重合する成分として  
は以下のようなものを使用することができる。

即ち、スチレン、メチルスチレン、ジメチルス

チレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、  
ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピ  
ルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、  
ヘプチルスチレン、オクチルスチレンなどのアル  
キルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン  
ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチ  
レン、などのハロゲン化スチレン、更にニトロス  
チレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンな  
どのスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリ  
ル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -  
メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソ  
クロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸などの付  
加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、マレイン  
酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサ  
コン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸などの  
付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸；前記付加  
重合性不飽和カルボン酸とアルコール、例えばメ  
チルアルコール、エチルアルコール、プロピルア  
ルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、  
ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オク

チルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルア  
ルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシ  
ルアルコールなどのアルキルアルコール、これら  
アルキルアルコールを一部アルコキシ化した、メ  
トキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコ  
ール、エトキシエトキシエチルアルコール、メト  
キシプロピルアルコール、エトキシプロピルアル  
コールなどのアルコキシアルキルアルコール、ペ  
ンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、  
フェニルプロピルアルコールなどのアラルキルア  
ルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコ  
ールなどのアルケニルアルコール等、とのエステ  
ル化物、特にアクリル酸アルキルエステル、メタ  
クリル酸アルキルエステル（メチルメタクリレ  
ートを除く）、フマル酸アルキルエステル、マレイ  
ン酸アルキルエステル等が好ましい例である；前  
記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるア  
ミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブ  
テン、イソブチレンなどの脂肪族モノオレフィン  
；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1，

2-ジクロロエチレン、1，2-ジブロモエチレ  
ン、1，2-ジョードエチレン、塩化イソプロペ  
ニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化ア  
リル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビ  
ニリデンなどのハロゲン化脂肪族オレフィン；1  
，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-  
メチル-

1，3-ブタジエン、2，3-ジメチル-1，3-  
ブタジエン、2，4-ヘキサジエン、3-メチ  
ル-2，4-ヘキサジエンなどの共役ジエン系脂  
肪族ジオレフィン；2-ビニルピリジン、4-ビ  
ニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、  
2-ビニル-5-メチルピリジン、4-ブテニル  
ピリジン、4-ペンチルピリジン、N-ビニルピ  
ペリジン、4-ビニルビペリジン、4-ビニルビ  
ペリジン、N-ビニルジヒドロピリジン、N-ビ  
ニルピロール、2-ビニルピロール、N-ビニル  
ピロリン、N-ビニルピロリジン、2-ビニルピ  
ロリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビ  
ニル-2-ビペリドン、N-ビニルカルバゾール

等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。これらは単独でもしくは2種以上の組み合わせで使用することができる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体又は共重合体と混合して用いることができる被覆材料は、各種重合物が挙げられる。その具体例として上記各種付加重合性モノマーの重合体(共重合体を含む)の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、シリコン樹脂、セルロース樹脂その他の縮重合樹脂も用いることができる。

本発明において使用する芯物質としては、ガラスビーズ、アルミ粉、鉄粉末、酸化鉄粉末、カルボニル鉄粉末、マグネタイト、ニッケルおよびフェライト等の粉末などを例示することができ、通常キャリアとして10~500 $\mu$ の粒径となるような大きさのものが使用される。

本発明のキャリア粒子は、前記のようなコア材料を前記の如き本発明に係る重合体(共重合体を含む)で表面処理し、該コア材料表面上に化学結

合あるいは吸着により該共重合体の被覆層を形成することにより得ることができる。

コア材料の表面処理のためには、例えば前記の重合体の1種又は2種以上の混合物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中にコア材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいはコア材料を流動化床中で浮遊させ、前記重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法等を利用することができる。これら方法において、高温焼付け処理は必ずしも必要ではない。

前記重合体の被覆量は通常コア材料に対し0.05~3.0重量%であることが好ましい。

かくして得られる本発明のキャリアはトナーと混合して静電潜像現像用の現像剤として使用される。

トナーとしては結着樹脂中に着色剤を分散させた、通常電子写真法で使用されているいかなる負帯電性トナーを使用することができ、特に制限されない。

### 発明の効果

本発明の磁気ブラシ現像用キャリアによれば、磁性コア材を特定の重合体で被覆したことに基き以下のような種々の効果を達成することが可能となる。

まず、帯電上昇速度が高く、かつランニング時における帯電量の低下がないので、カブリの早期発生や機内汚染を生ずることがなく、またコア材と被覆との密着性が優れ(コート層の内部破壊に基く剥離がみられない)、機械的強度が高く、かつ低表面エネルギー材料被覆に基きトナーによる汚染が抑制されるので、キャリアの寿命ひいては現像剤の寿命を延長でき、更に溶液中への浸漬または溶液の噴霧塗布等あるいは必要に応じて加熱処理するといった簡単な工程で製造することができる。

### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例により何等制限されるものではない。

### 実施例-1

N-パーフロロオクチルスルホニル-N-メチルアミノエチルメタアクリレート20重量部、メチルメタアクリレート65重量部、スチレン15重量部からなる重合体10重量部を100重量部のメチルエチルケトンに溶解し、この溶液を流動床コーティング装置を用いて、平均粒径100 $\mu$ mの球状酸化鉄粉2000重量部にコートし、本発明に係るキャリアを得た。

### 比較例-1

実施例-1においてフッ素化アルキルメタアクリレートを60重量部、メチルメタアクリレートを25重量部とする以外は全て実施例-1と同様の操作で対照キャリアを得た。

### 比較例-2

実施例-1においてフッ素化アルキルメタアクリレートの使用をとり止め、メチルメタアクリレートを85重量部とする以外は全て実施例-1と同様の操作で対照キャリアを得た。

### 実施例-2

1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフロロデシ  
ルアルコールのメタクリル酸エステル55重量部、  
メチルメタアクリレート44重量部、4-ビニル  
ピリジン1重量部からなる重合体10重量部及  
び、ポリメチルメタアクリレート5重量部を150  
重量部のメチルエチルケトンに溶解し、この溶液  
を、流動床コーティング装置を用いて、平均粒径  
60 $\mu$ mのフェライト粉2000重量部にコート  
し、本発明に係るキャリアを得た。

実施例-1~2、比較例-1~2で得られた各  
キャリア1000重量部と負荷電性トナー（スチ  
レン-ブチルアクリレート共重合体、カーボンブ  
ラック、クロム錯塩染料電荷調節剤から成る）  
30重量部を各々混合し現像剤を調製した。これ  
ら現像剤を富士ゼロックス4370で連続複写試験を  
おこなったところ、次の様な結果を得た。

	最初の 帯電量	10万枚後 の帯電量	機内汚れ	コート材 の剝離	キャリア表面の トナー粘着度	寿命
実施例-1	21	15	○	少	少	10万枚以上
比較例-1	7	2	×	多	少	1万枚
比較例-2	20	3	×	少	多	2万枚
実施例-2	18	15	○	少	少	10万枚以上

注) ①帯電量はプロオファ測定器により測定。

②コート材の剝離、キャリア表面のトナー粘着度は走査型電顕観察による。

③寿命は原稿濃度1.0部分が0.7以下で白地部分が0.03以上の時をもって  
寿命と判定。